

近赤外分光法による精製スメクタイトの層間水・吸着水の測定

岩手大学大学院 学生会員 ○齊藤 康明
 岩手大学 正会員 大河原 正文

1. はじめに

粘土鉱物の一種であるスメクタイトは層状の結晶構造を有し、層間に水を取り込む性質をもつ。スメクタイトに作用する水のうち層間に存在する水を層間水、粒子表面に存在する水を吸着水とよぶ。スメクタイトは湿度の変化に伴い、層間に水分子を含まない状態から水分子層を1層、2層、3層含む状態へと段階的に変化することが知られており、その変化の仕方は層間に存在する交換性陽イオンの種類によって異なる¹⁾。また、これらの水はスメクタイトの電荷等の影響により通常の水とは異なる性質を示す²⁾。スメクタイトはその優れた遮水性および吸着性から放射性物質の地層処分への利用が検討される一方、地すべりといった斜面災害との関係も指摘されている³⁾。したがって、スメクタイトー水系の性質を明らかにすることは工学的に重要である。

ところで、水分子の運動状態などに関する情報を得るのに有効な手法として近赤外分光法がある。近赤外分光法では通常の赤外分光法では区別できない水分子と粘土鉱物のOH基の振動を区別することができる。本研究では、層間水および吸着水の性質を明らかにするため、湿度制御下においてイオン交換処理を施した精製スメクタイトの近赤外吸収スペクトルを測定した。

2. 試料と実験方法

試料にはNa型スメクタイトを主成分とするクニピア F(クニミネ工業)を用いた。微量に含まれる不純物を除去するため、鈴木ら(2007)の方法を参考に精製を行った。X線回折分析結果より精製後の試料からは不純物の存在は確認されなかった(図1)。次にイオン交換処理を行い、Na型・K型・Mg型・Ca型の4種類のスメクタイトを作成した。イオン交換処理にはそれぞれNaCl・KCl・MgCl₂・CaCl₂水溶液を用いた。交換性陽イオン分析の結果から、交換性陽イオンの90%以上が目的の陽イオンに交換されていることを確認した(図2)。

実験にはフーリエ変換赤外分光分析装置(PerkinElmer社製Spectrum400)を用い、拡散反射法により近赤外吸収スペクトルを測定した。測定条件は分解能16cm⁻¹、積算回数16回、測定範囲10000–4000cm⁻¹とした。湿度調整装置により測定部の湿度制御を行いながら、0–100%RHの範囲を10±1%RH間隔で測定した。測定部の温度は25±0.5℃とした。一定の時間間隔でスペクトルを測定し、その形状に変化がみられなくなったところを設定湿度における平衡状態とした。

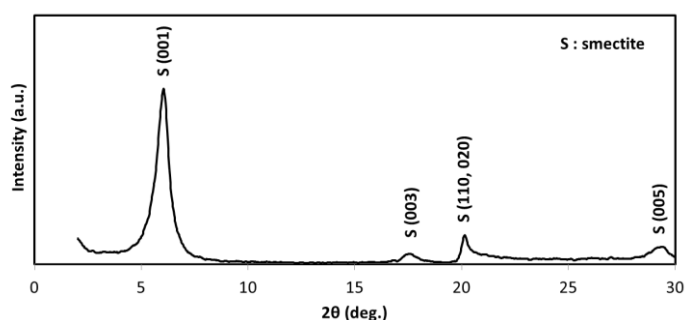


図1. 精製スメクタイトのX線回折分析結果

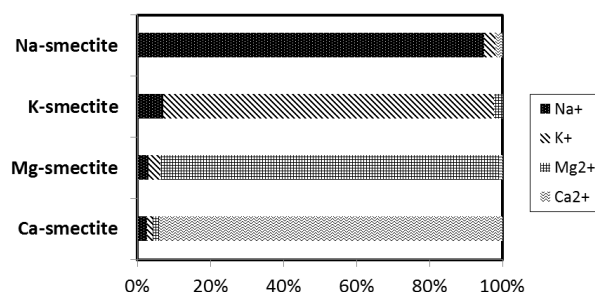


図2. 試料の交換性陽イオン分析結果

3. 実験結果および考察

図3にNa型スメクタイトの層間水・吸着水による近赤外吸収スペクトルを示す。この吸収は水分子の伸縮振動 ν と変角振動 δ の結合音によるものである。吸収面積の変化は層間水・吸着水量の変化を表す。5250 cm^{-1} 付近にみられる比較的シャープな吸収はスメクタイトに直接結合する水分子の OH 基に帰属される⁴⁾。差スペクトルによる解析から、5250 cm^{-1} 付近の吸収は 80%RH までは増加するが、それより高い湿度では殆ど増加しないことが分かった。層間および粒子の表面が水分子で覆われると、それ以上吸着が進行してもスメクタイトに直接結合する水分子は増加しないためと考えられる。Na 型以外の試料でも同様の傾向がみられたが、湿度に対する変化の仕方は交換性陽イオンの種類により異なった。

図4にNa型スメクタイトの湿度と吸収面積の関係を示す。湿度が等しくても吸着過程と脱着過程では吸収面積が一致しないことが分かった。このことは、水分子吸着量が一致しないことを示唆している。湿度制御下における水分子吸着量の測定からも類似する結果が得られている⁵⁾。Na 型以外の試料でも吸着側と脱着側の不一致、すなわちヒステリシスが認められた。

図5に4試料の吸収面積の比較を示す。1価よりも2価のイオン型の方が大きな吸収面積を示す。同じ1価でも80%RH以上ではNa型の方がK型より明らかに大きな吸収面積を示した。交換性陽イオンの種類によって水分吸着特性は異なることが分かった。

4. まとめ

スメクタイトの層間水・吸着水の近赤外吸収スペクトルを測定し以下の知見を得た。(1)スメクタイトに直接結合する水分子数が増加しない湿度が存在する。(2)湿度－吸収面積の関係にはヒステリシスがみられる。(3)交換性陽イオンの種類によってスメクタイトの水分吸着特性は異なる。

[参考文献]

- 1) Watanabe, T. and Sato, T. (1988) *Clay Science*, **7**, 129-138.
- 2) Hisatsune, T., Okawara, M., and Mitachi, T. (2009) *Clay Science*, **14**, 117-125.
- 3) 守随治雄 (1999) 地すべり, **36**, 13-23.
- 4) 鈴木寛, 河村雄行, 中島善人, 市川康明 (2003) 資源と素材, **119**, 581-586.
- 5) Mooney, R. W., Keenan, A. C., and Wood, L. A. (1952) *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1367-1374.

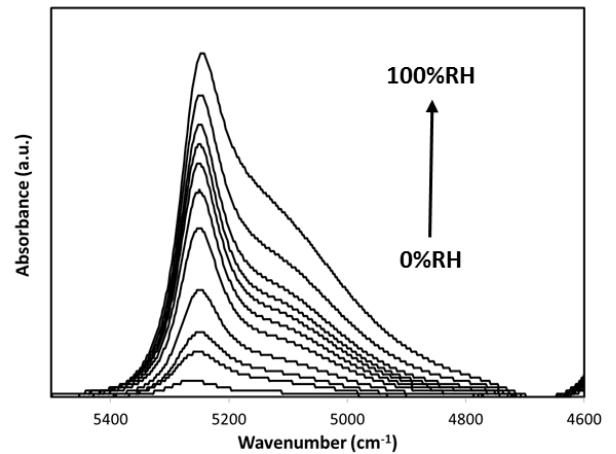


図3. Na型スメクタイトの層間水・吸着水の近赤外吸収スペクトルの湿度変化(吸着過程)

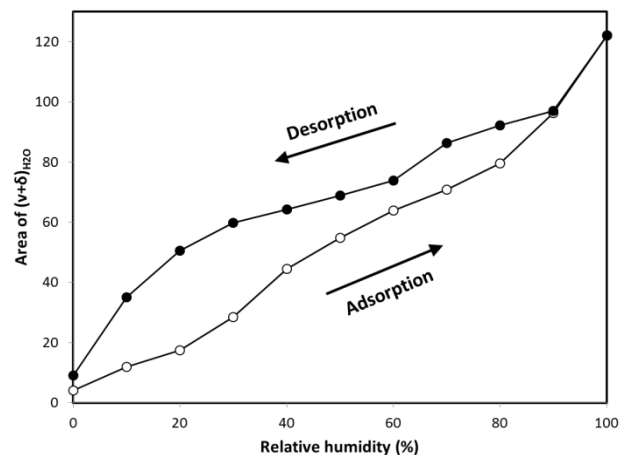


図4. Na型スメクタイトの湿度と吸収面積の関係

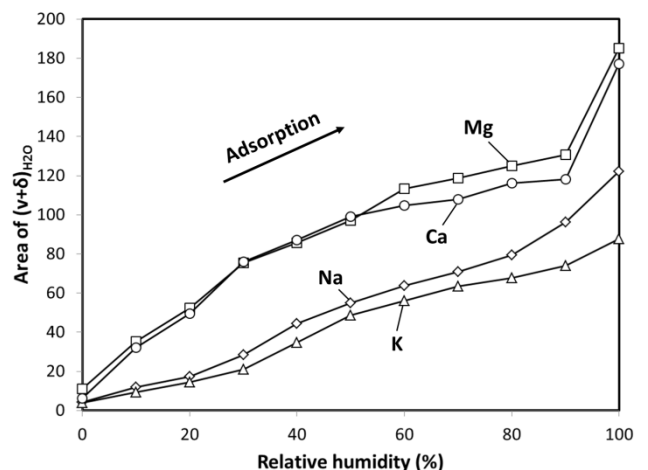


図5. 4試料の吸収面積の比較